

10/529208

JC06 Rec'd ST/PTO 25 MAR 2005

DOCKET NO.: 268557US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Christian KUHR, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/10657

INTERNATIONAL FILING DATE: September 25, 2003

FOR: CATALYST FOR THE CATALYTIC OXIDATION OF HYDROGEN CHLORIDE

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Germany**APPLICATION NO**
102 44 996.1**DAY/MONTH/YEAR**
26 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/10657. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Corwin P. Umbach, Ph.D.
Registration No. 40,211

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Rec'd PCT/PTO 25 MAR 2005

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 22 OCT 2003	
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 44 996.1

Anmeldetag: 26. September 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Katalysator für die katalytische
Chlorwasserstoff-Oxidation

IPC: B 01 J, C 01 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juli 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

BASF Aktiengesellschaft

26. September 2002
B02/0620 IB/XS/vo

5

Katalysator für die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation

Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die katalytische Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor sowie ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff.

In dem von Deacon 1868 entwickelten Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation wird Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion zu Chlor oxidiert. Durch Überführung von Chlorwasserstoff in Chlor kann die Chlorherstellung von der Natronlaugeherstellung durch Chloralkalelektrolyse entkoppelt werden. Eine solche Entkoppelung ist attraktiv, da weltweit der Chlorbedarf stärker als die Nachfrage nach Natronlauge wächst. Zudem fällt Chlorwasserstoff in großen Mengen beispielsweise bei Phosgenierungsreaktionen, etwa bei der Isocyanatherstellung, als Koppelprodukt an.

In EP-A*0 743 277 ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation offenbart, bei dem ein Ruthenium enthaltender Trägerkatalysator eingesetzt wird. Ruthenium wird dabei in Form von Rutheniumchlorid, Rutheniumoxichloriden, Chlorruthenat-Komplexen, Rutheniumhydroxid, Ruthenium-Amin-Komplexen oder in Form weiterer Ruthenium-Komplexe auf den Träger aufgebracht. Der Katalysator kann als weitere Metalle Palladium, Kupfer, Chrom, Vanadium, Mangan, Alkali-, Erdalkali- und Seltenerdmetalle enthalten.

Gemäß GB 1,046,313 wird in einem Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation als Katalysator Ruthenium(III)chlorid auf Siliciumdioxid eingesetzt.

Nachteilig an den Ruthenium enthaltenden Katalysatoren ist die hohe Flüchtigkeit der Rutheniumverbindungen. Ferner ist es wünschenswert, die exotherme Chlorwasserstoff-

Oxidation wegen der dann günstigeren Gleichgewichtslage bei tieferen Temperaturen durchzuführen. Dazu werden Katalysatoren mit hoher Tieftemperaturaktivität benötigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch einen Katalysator für die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation, enthaltend auf einem Träger

- a) 0,001 bis 30 Gew.-% Gold,
- b) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Erdalkalimetalle,
- c) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Alkalimetalle,
- d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Seltenerdmetalle,
- e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer und Rhenium,

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Es wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Gold enthaltenden Trägerkatalysatoren insbesondere bei Temperaturen von ≤ 250 °C bei der Chlorwasserstoff-Oxidation eine deutlich höhere Aktivität als die Ruthenium enthaltenden Katalysatoren des Standes der Technik aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren enthalten Gold auf einem Träger. Geeignete Träger sind Siliciumdioxid, Graphit, Titandioxid bevorzugt mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt sind Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können durch Aufbringen von Gold in Form der wässrigen Lösung einer löslichen Goldverbindung, anschließendes Trocknen oder Trocknen und Calcinieren erhalten werden. Bevorzugt wird Gold als wässrige Lösung von AuCl_3 oder HAuCl_4 auf den Träger aufgebracht.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Katalysatoren 0,001 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-% Gold.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zusätzlich Verbindungen anderer Edelmetalle, ausgewählt aus Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer oder Rhenium enthalten. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können ferner mit weiteren Metallen dotiert sein. Zur Dotierung eignen sich als Promotoren Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Kalium, Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Magnesium und Calcium, besonders bevorzugt Magnesium, Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer, oder deren Gemische.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden durch Tränkung des Trägermaterials mit wässrigen Lösungen von Salzen der Metalle erhalten. Die von Gold verschiedenen Metalle werden üblicher Weise als wässrige Lösungen ihrer Chloride, Oxichloride oder Oxide auf den Träger aufgebracht. Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

Als Katalysatorformkörper eignen sich beliebige Formen, bevorzugt sind Tabletten, Ringe, Zylinder, Sterne, Wagenräder oder Kugeln, besonders bevorzugt sind Ringe, Zylinder oder Sternstränge. Die spezifische Oberfläche der Trägersubstanz vor der Metallsalz-Ablagerung liegt vorzugsweise im Bereich von 20 bis 400 m²/g, besonders bevorzugt bei 75 bis 250 m²/g. Das Porenvolumen liegt üblicher Weise im Bereich von 0,15 bis 0,75 cm³/g.

Die Formkörper können anschließend bei Temperaturen von 100 bis 400°C, bevorzugt 100 bis 300°C beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Bevorzugt werden die Formkörper zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und anschließend bei 200 bis 400°C calciniert. Gegebenenfalls wird der Katalysator anschließend reduziert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor an dem erfindungsgemäßen Katalysator.

5 Dazu werden ein Chlorwasserstoffstrom und ein Sauerstoff enthaltender Strom in eine Oxidationszone eingespeist und wird Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators teilweise zu Chlor oxidiert, wobei ein Produktgasstrom erhalten wird, der Chlor, nicht umgesetzten Sauerstoff, nicht umgesetzten Chlorwasserstoff und Wasserdampf enthält.

10 Übliche Reaktionstemperaturen liegen zwischen 150 und 500°C, übliche Reaktionsdrucke liegen zwischen 1 und 25 bar. Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es zweckmäßig, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten, bei denen der Katalysator noch eine ausreichende Aktivität aufweist. Bevorzugt beträgt die Reaktionstemperatur $\leq 350^\circ\text{C}$, besonders bevorzugt von 200 und bis 250 °C. Ferner ist es zweckmäßig, Sauerstoff in überstöchiometrischen Mengen einzusetzen. Üblich ist beispielsweise ein zwei- bis
15 vierfacher Sauerstoff-Überschuss. Da keine Selektivitätsverluste zu befürchten sind, kann es wirtschaftlich vorteilhaft sein, bei relativ hohen Drücken und dementsprechend bei gegenüber Normaldruck längeren Verweilzeiten zu arbeiten.

20 Übliche Reaktionsapparate, in denen die erfindungsgemäße katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation durchgeführt wird, sind Festbett- oder Wirbelbettreaktoren. Die Chlorwasserstoff-Oxidation kann ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

25 Die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation kann adiabat oder bevorzugt isotherm oder annähernd isotherm, diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich als Fließ- oder Festbettverfahren, bevorzugt als Festbettverfahren, besonders bevorzugt in Rohrbündelreaktoren an Heterogenkatalysatoren bei Reaktortemperaturen von 150 bis 500°C, bevorzugt 150 bis 250 °C, besonders bevorzugt 200 bis 250 °C und einem Druck von 1 bis 25 bar, bevorzugt 1,2 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1,5 bis 17 bar und insbesondere 2,0 bis 15 bar durchgeführt werden.

30 Bei der isothermen oder annähernd isothermen Fahrweise können auch mehrere, beispielsweise 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 in Reihe geschaltete Reaktoren mit zusätzlicher Zwischenkühlung eingesetzt werden. Der Sauerstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Chlorwasserstoff vor dem

ersten Reaktor oder über die verschiedenen Reaktoren verteilt zugegeben werden. Diese Reihenschaltung einzelner Reaktoren kann auch in einem Apparat zusammengeführt werden.

- 5 Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, dass man eine strukturierte Katalysatorschüttung einsetzt, bei der die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung ansteigt. Eine solche Strukturierung der Katalysatorschüttung kann durch unterschiedliche Tränkung der Katalysatorträger mit Aktivmasse oder durch unterschiedliche Verdünnung des Katalysators mit einem Inertmaterial erfolgen. Als Inertmaterial können beispielsweise
- 10 Ringe, Zylinder oder Kugeln aus Titandioxid, Zirkondioxid oder deren Gemischen, Aluminiumoxid, Steatit, Keramik, Glas, Graphit oder Edelstahl eingesetzt werden. Beim bevorzugten Einsatz von Katalysatorformkörpern sollte das Inertmaterial bevorzugt ähnliche äußeren Abmessungen haben.
- 15 Der Umsatz an Chlorwasserstoff im einfachen Durchgang kann auf 15 bis 90 %, bevorzugt 40 bis 85 % begrenzt werden. Nicht umgesetzter Chlorwasserstoff kann nach der Abtrennung teilweise oder vollständig in die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation zurückgeführt werden. Das Volumenverhältnis von Chlorwasserstoff zu Sauerstoff am Reaktoreintritt liegt in der Regel zwischen 1:1 und 20:1, bevorzugt zwischen 1,5:1 und 8:1,
- 20 besonders bevorzugt zwischen 1,5:1 und 5:1.

Aus dem bei der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation erhaltenen Produktgasstrom kann nachfolgend in üblicher Weise das gebildete Chlor abgetrennt werden. Die Abtrennung umfasst üblicherweise mehrere Stufen, nämlich die Abtrennung und gegebenenfalls Rückführung von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff aus dem Produktgasstrom der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation, die Trocknung des erhaltenen, im wesentlichen aus Chlor und Sauerstoff bestehenden Restgasstroms sowie die Abtrennung von Chlor aus dem getrockneten Strom.

BASF Aktiengesellschaft

26. September 2002
B02/0620 IB/XS/vo

Patentansprüche

5

1. Katalysator für die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation enthaltend auf einem Träger

a) 0,001 bis 30 Gew.-% Gold,

10

b) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Erdalkalimetalle,

c) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Alkalimetalle,

d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Seltenerden-Metalle,

e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer und Rhenium,

15

jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Träger ausgewählt ist aus Siliciumdioxid, Graphit, Titandioxid, Zirkondioxid und Aluminiumoxid.

20

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Gold als wässrige Lösung einer Goldverbindung auf den Träger aufgebracht wird.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Gold als wässrige Lösung von AuCl_3 oder HAuCl_4 auf den Träger aufgebracht wird.

25

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die von Gold verschiedenen Metalle als wässrige Lösungen ihrer Chloride, Oxichloride, und Oxide auf den Träger aufgebracht werden.

30

6. Verfahren zur katalytischen Oxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff zu Chlor an einem Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur $\leq 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt.

BASF Aktiengesellschaft

26. September 2002
B02/0620 IB/XS/vo

Zusammenfassung

5

Gegenstand der Erfindung ist ein Katalysator für die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation enthaltend auf einem Träger

- a) 0,001 bis 30 Gew.-% Gold,
- b) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Erdalkalimetalle,
- c) 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Alkalimetalle,
- d) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Seltenerden-Metalle,
- e) 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer und Rhenium,

15 jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.